

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-052704

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-226078

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 10.08.1999

(72)Inventor : HONBO MICHIO

GOTO AKIHIRO

MURANAKA TADASHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material with standing a high voltage by forming the positive electrode active material mainly into a hexagonal and/or monoclinic crystal structure and by forming the crystal structure into a multi-phase structure composed of two or more phases having different lattice constants.

SOLUTION: Preferably, this positive electrode active material mainly has a layered and/or zigzag layer like crystal structure, and the crystal structure is a multi-phase one composed of two or more phases having different lattice constants. The desirable baking temperature, the baking atmosphere and the baking period thereof are 850-1050° C, an oxygen-containing one and 20-600 hours, respectively. A Li material, Ni material, Ge material and Ti material are LiOH.H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, GeO₂ and TiO₂, respectively. The positive electrode active material contains a composite oxide expressed by a general formula Li_wAvQxCoyO₂ (where, A is Ge, Y, Si, Zr or Ti, Q is Ni, Mn, Fe or Al, and w, v, x and y should satisfy 0≤w≤1.2, 0.02≤v≤0.125, 0.01≤x≤0.175, 0.01≤x/y≤0.25, respectively).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-52704

(P2001-52704A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/02		C 5 H 0 1 4
	10/40		Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-226078

(22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 本俣 亨子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 後藤 明弘

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

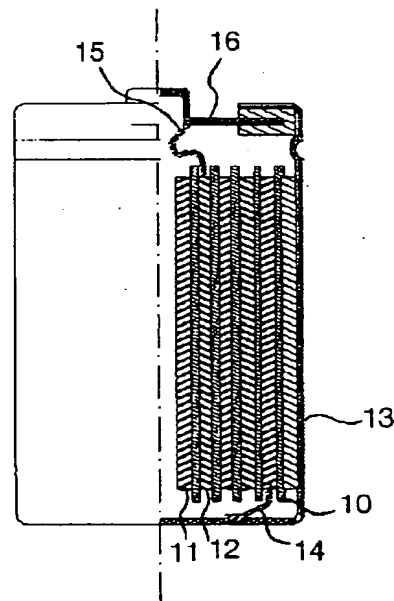
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池は高出力、高電圧、高容量が求められていると共に、高い電圧領域で充放電を行える電池とそれに耐え得る材料の出現が望まれていた。

【解決手段】 正極活物質として、2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とする正極活物質を用いることにある。

図 7



【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質を有する可逆的に複数回の充放電が可能なリチウム二次電池において、前記正極の活物質として、主として、六方晶及び／又は単斜晶の結晶構造で、かつ、前記結晶構造が格子定数の異なる2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質を有する可逆的に複数回の充放電が可能なリチウム二次電池において、前記正極の活物質として、主として、層状及び／又はジグザグ層状結晶構造で、かつ、前記結晶構造が格子定数の異なる2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】前記正極の活物質としてLiとM（但しMはNi, Mn, Co, Fe, Alから選ばれた少なくとも1種以上）とGe及び／又はTiを必須元素とすることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記正極の活物質としてLiとCo及び／又はNiとGe及び／又はTiを必須元素とすることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記正極活物質として一般式 $Li_vAvQ_xCo_yO_2$ （但しAはGe, Y, Si, Zr, Tiから選ばれた少なくとも1種以上であり、QはNi, Mn, Fe, Alから選ばれた少なくとも1種以上であり、w, v, x, yはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.02 \leq v \leq 0.125$, $0.01 \leq x \leq 0.175$, $0.01 \leq x/y \leq 0.25$ の範囲）で示される複合酸化物を含むことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項6】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質を有する可逆的に複数回の充放電が可能なリチウム二次電池において、前記正極活物質として一般式 $Li_wGe_aTibNixCo_yO_2$ （w, a, b, x, yはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.02 \leq a \leq 0.125$, $0.01 \leq b \leq 0.10$, $0.02 \leq x \leq 0.175$, $0.021 \leq x/y \leq 0.25$ の範囲）で示される複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項7】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質を有する可逆的に複数回の充放電が可能なリチウム二次電池において、前記正極の活物質として、主として、スピネル結晶構造で、かつ、前記結晶構造が格子定数の異なる2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項8】前記正極の活物質としてLiとM（但しMはNi, Mn, Co, Cr, Fe, Alから選ばれた少なくとも1種以上）とGe及び／又はTiを必須元素とすることを特徴とする請求項7記載のリチウム二次電池。

【請求項9】請求項3から6及び8のいずれか1項に記載の正極活物質は、副生成物として Li_2AO_2 、及び／又は Li_2AO_3 、及び／又は AO_2 （但しAはGe, T

iから選ばれた少なくとも1種以上）の組成の酸化物を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】単電池の充電終止電圧及び／又は定電圧充電の電圧が4.4Vよりも大きく、かつ、単電池の放電終止電圧が3.2Vよりも大きいことを特徴とする請求項1から9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機器、メモカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムに使用する請求項1から10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池及びリチウム二次電池に用いる正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、或いは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の1つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ（ペンコンピュータと呼ばれるものも含む）や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケーター)といった移動体通信（モバイル・コンピューティング）が必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化、軽量化が難しい状況にある。特に、パソコンにおいてはDVD搭載などによる多機能化が進み、消費電力が増加する傾向にある。そのため、電力容量、特に単電池の電圧が3.3V以上における定電力放電容量の増大が急務となっている。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車が関心を集めている。最近ではブレーキ時の回生エネルギーを電池に蓄えて有効利用したり、あるいはスタート時に電池に蓄えた電気エネルギーを使用して効率を上げるなどのシステムを採

用したパラレルハイブリッド電気自動車に人気が集まっている。しかし、現状の電池では電力容量が低いため、電池の本数を多くして電圧を稼がなければならず、車内のスペースが狭くなるなどの問題点が生じている。

【0005】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギー密度が期待されることから注目されている。特に特開昭55-136131号公報で開示されている Li_xCoO_2 等の二次電池正極は Li 金属を負極として用いた場合 4V 以上の起電力を有することから高エネルギー密度が期待できる。さらに、サイクル特性を改善するものとして、化学式 Li_xMO_2 (M は Co , Ni , Fe , Mn のうちから選択される 1 種又は 2 種以上の元素を表す) で示されるリチウム含有複合酸化物 (特開平2-306022号)、化学式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M は W , Mn , Ta , Ti , Nb のうちから選択される少なくとも 1 種、 $0.85 \leq x \leq 1.3$, $0.05 \leq y \leq 0.35$) で示されるリチウム含有複合酸化物 (特開平3-201368号)、あるいは化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ge}_z\text{O}_p$ (M は Co , Ni , Mn から選ばれる 1 種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, $2.0 \leq p \leq 4.5$) で示される複合酸化物 (特開平7-29603号)、あるいは、 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_2$ (M は遷移金属であり、 A は遷移金属 M よりも小さいイオン半径を有し、且つそのカチオンが 6 配位する金属、 $x \leq 1.0$, $0.1 \leq y \leq 0.4$) で表される複合酸化物 (特開平5-283075号)、容量、サイクル特性を改善するものとして、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1c}\text{M}_{2d}\text{O}_2$ ($\text{M}1$ は Co , $\text{M}2$ は Si , P , Ga , Ge , Sb , Tl , Pb , Bi の群から選ばれる 1 種以上の元素) で示される層状構造を有する複合酸化物 (特開平8-78005号)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1c}\text{M}_{2d}\text{O}_2$ ($\text{M}1$ は Mn , Ti , Cr , Fe , V , Cu , $\text{M}2$ は Al , In , Sn の群から選ばれる 1 種以上の元素) で示される層状構造を有する複合酸化物 (特開平8-78007号)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1c}\text{M}_{2d}\text{O}_2$ ($\text{M}1$ は Ti , V , Cr , Cu であり、 $\text{M}2$ は B , Si , P , Ga , Ge , Sb , Tl , Pb , Bi の群から選ばれる 1 種以上の元素) で示される層状構造を有する複合酸化物 (特開平8-78008号)、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ (M は Al , Mn , Sn , In , Fe , V , Cu , Mg , Ti , Zn , Mo から選ばれる少なくとも 1 種の金属、 $0 < a < 1.3$, $0.02 \leq b \leq 0.5$, $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$, $1.8 < e < 2.2$, $b + c + d = 1$) で示される複合酸化物 (特開平5-242891号) などが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】二次電池はこれまで以上に高電力容量化が求められており、特開昭55-136131号公報で開示されている Li_xCoO_2 では限界に達してきている。特に、正極では Li_xCoO_2 よりも高い起電力を有する材料が求められている。 Li_xCoO_2 の単電

池の充電終止電圧は従来では 4.2V である。この充電条件では、 Li_xCoO_2 の理論容量の約 6 割の充電量に留まっている。それゆえ、単電池の充電終止電圧を 4.2V よりも大とすることにより、電力容量の増加を図ることは可能であるが、充電量の増加に伴い、 Li_xCoO_2 の結晶構造が崩壊して寿命が短い。このように、高電力容量化の要求に答えるためには、従来よりも高い電圧領域、すなわち単電池で 4.4V を超える電圧領域で充放電を行える電池とそれに耐えうる結晶構造の安定な材料が必要である。こうした高い電圧領域で充放電を行うと、前述の正極活物質の結晶構造が崩壊することの他に、正極活物質の活性点の存在により、電解液が酸化分解して電極表面に被膜を形成し、内部抵抗が増加して寿命となる場合もある。化学式 Li_xMO_2 (M は Co , Ni , Fe , Mn のうちから選択される 1 種又は 2 種以上の元素を表す) で示されるリチウム含有複合酸化物 (特開平2-306022号) は、従来の作動電圧、すなわち、単電池で 4.2V 以下の電圧領域においてサイクル寿命の改善に効果が見られる。しかし、単電池で 4.4V を超える電圧領域で充放電を行うと正極活物質の結晶構造が崩壊することや、電解液が分解して正極表面に被膜が形成され、内部抵抗が増加したり、電気量効率が低下するなどの支障が生じ、電池寿命が短い。化学式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M は W , Mn , Ta , Ti , Nb のうちから選択される少なくとも 1 種、 $0.85 \leq x \leq 1.3$, $0.05 \leq y \leq 0.35$) で示されるリチウム含有複合酸化物 (特開平3-201368号)、あるいは、 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_2$ (M は遷移金属であり、 A は遷移金属 M よりも小さいイオン半径を有し、且つそのカチオンが 6 配位する金属、 $x \leq 1.0$, $0.1 \leq y \leq 0.4$) で表される複合酸化物 (特開平5-283075号)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1c}\text{M}_{2d}\text{O}_2$ ($\text{M}1$ は Co , $\text{M}2$ は Si , P , Ga , Ge , Sb , Tl , Pb , Bi の群から選ばれる 1 種以上の元素) で示される層状構造を有する複合酸化物 (特開平8-78005号)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1c}\text{M}_{2d}\text{O}_2$ ($\text{M}1$ は Mn , Ti , Cr , Fe , V , Cu , $\text{M}2$ は Al , In , Sn の群から選ばれる 1 種以上の元素) で示される層状構造を有する複合酸化物 (特開平8-78007号)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1c}\text{M}_{2d}\text{O}_2$ ($\text{M}1$ は Ti , V , Cr , Cu であり、 $\text{M}2$ は B , Si , P , Ga , Ge , Sb , Tl , Pb , Bi の群から選ばれる 1 種以上の元素) で示される層状構造を有する複合酸化物 (特開平8-78008号)、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ (M は Al , Mn , Sn , In , Fe , V , Cu , Mg , Ti , Zn , Mo から選ばれる少なくとも 1 種の金属、 $0 < a < 1.3$, $0.02 \leq b \leq 0.5$, $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$, $1.8 < e < 2.2$, $b + c + d = 1$) で示される複合酸化物 (特開平5-242891号) についても同様である。一方、化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ge}_z\text{O}_p$ (M は Co , Ni , Mn から選ばれる 1 種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, 2.0

$\leq p \leq 4.5$)で示される複合酸化物(特開平7-29603号)、では、上限電圧が4.5Vの条件下で充放電を行った時のサイクル特性の改善を図っており、50サイクル後の容量維持率が70~75%まで向上している。しかし、実際の電池では500サイクル後でも80%以上の容量維持率が必要であり、サイクル寿命の面で、まだ、不十分である。このように、従来よりも高い電圧領域で結晶構造の安定な正極活物質と高電圧でも可逆的な充放電が可能な電池は見出されていない。

【0007】本発明の目的は、高電圧に耐えうる正極活物質及びリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の正極活物質は、主として、六方晶及び/又は単斜晶の結晶構造で、かつ、前記結晶構造が格子定数の異なる2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とする。また、この正極活物質を用いた二次電池であることを特徴とする。また、本発明の正極活物質は、主として、層状及び/又はジグザグ層状結晶構造で、かつ、前記結晶構造が格子定数の異なる2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とする。

【0009】本発明の正極活物質は単相化した材料とは大きく異なる。また、本発明の正極活物質は単に六方晶及び/又は単斜晶の結晶で単相化した2種類以上の異なる材料を粉末混合したものでもない。2種類以上の異なる粒子を混ぜ合わせただけでは、本発明の効果は得られない。本発明の正極材料は、同じ結晶形でも異なる格子定数をもった2種類以上の相同士が粒界を挟んで接触した構造をとっている。従って、本発明の正極材料では、リチウムイオンが特定の相へ一定の規則性をもって挿入することができる。

【0010】本発明の正極活物質は、LiとM(但しMはNi, Mn, Co, Fe, Alから選ばれた少なくとも1種以上)とGe及び/又はTiを必須元素とし、かつ、六方晶及び/又は単斜晶、または層状及び/又はジグザグ層状結晶構造で、かつ、前記結晶構造が格子定数の異なる2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とする。

【0011】特に、本発明の正極活物質は、LiとCo及び/又はNiとGe及び/又はTiを必須元素とし、かつ、六方晶及び/又は単斜晶、または層状及び/又はジグザグ層状結晶構造で、かつ、前記結晶構造が格子定数の異なる2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とする。また、この正極活物質を用いた二次電池であることを特徴とする。

【0012】必須元素の組合せは

Li-Co-Ge

Li-Ni-Ge

Li-Co-Ni-Ge

Li-Co-Ti

Li-Ni-Ti

Li-Co-Ni-Ti

Li-Co-Ge-Ti

Li-Ni-Ge-Ti

Li-Co-Ni-Ge-Ti

であり、特に望ましいのは

Li-Co-Ni-Ge

Li-Co-Ni-Ge-Ti

である。

10 【0013】本発明の正極材料は特定の材料合成過程において得られる。即ち、このような合成物を得るためには特定の焼成温度、焼成雰囲気、焼成時間、出発原料の選択が必要である。最も望ましい焼成温度は850℃~1050℃である。また、最も望ましい焼成雰囲気は酸素雰囲気であり、最も望ましい焼成時間は20時間~60時間である。さらに、最も望ましい出発原料はLi原料ではLiOH・H₂Oであり、Ni原料ではNi(N₂O₃)₂・6H₂Oであり、Ge原料ではGeO₂であり、Ti原料ではTiO₂である。

20 【0014】さらに、本発明の正極活物質は、一般式Li_wAvQxCoyO₂(但しAはGe, Y, Si, Zr, Tiから選ばれた少なくとも1種以上であり、QはNi, Mn, Fe, Alから選ばれた少なくとも1種以上であり、w, v, x, yはそれぞれ0≤w≤1.2, 0.02≤v≤0.125, 0.01≤x≤0.175, 0.01≤x/y≤0.25の範囲)で示される複合酸化物を含むことを特徴とする。また、この正極活物質を用いた二次電池であることを特徴とする。

30 【0015】Li量を表わすwの値は充電、放電により変動する。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物量が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1.2以下である。

40 【0016】また、Aとして示すGe, Y, Si, Zr, Tiから選ばれた少なくとも1種以上でCoを置換することが望ましい。A量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、0.02≤v≤0.125の範囲である。vの値が0.02未満の場合、Aの効果が充分発揮されず、また、平均電圧の低下が著しく、高い電圧での充電におけるサイクル性も悪いため好ましくない。vの値が0.125を超える場合には副生成物量が多く、特に反応しきれなくなったAが酸化物として残ってしまうため、容量が低下して好ましくない。また、Qとして示すNi, Mn, Fe, Alから選ばれた少なくとも1

種以上でCoを置換することが望ましい。Q量を表わすxの値は $0.01 \leq x \leq 0.175$ の範囲である。xの値が0.01未満の場合、高い電圧での充電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、xの値が0.175を超える場合には副生成物が多く、特に反応しきれなくなったQが酸化物として残ってしまうため、容量が低下して好ましくない。さらにQ量を表わすxの値とCo量を表わすyの値との比である x/y は $0.01 \leq x/y \leq 0.25$ の範囲である。 x/y の値が0.01未満の場合、高い電圧での充電におけるサイクル性が悪く好ましくない。また、 x/y の値が0.25を超える場合には副生成物が多く、特に反応しきれなくなったQが酸化物として残ってしまうため、容量が低下して好ましくない。

【0017】本発明の正極活物質は、一般式 $Li_wGe_aTi_bNi_xCo_yO_2$ (w, a, b, x, y はそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.02 \leq a \leq 0.125$, $0.01 \leq b \leq 0.10$, $0.02 \leq x \leq 0.175$, $0.021 \leq x/y \leq 0.25$ の範囲)で示される複合酸化物を含むことを特徴とする。また、この正極活物質を用いたリチウム二次電池であることを特徴とする。

【0018】Li量を表わすwの値は充電、放電により変動する。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1.2以下である。また、Ge量を表わすaの値は充電、放電により変動しないが、 $0.02 \leq a \leq 0.125$ の範囲である。aの値が0.02未満の場合、Geの効果が充分発揮されず、また、平均電圧の低下が著しく、高い電圧での充電におけるサイクル性も悪いため好ましくない。また、aの値が0.125を超える場合には副生成物が多く、特に反応しきれなくなったGeが酸化物として残ってしまうため、容量が低下して好ましくない。Ti量を表わすbの値は充電、放電により変動しないが、 $0.01 \leq b \leq 0.10$ の範囲である。bの値が0.01未満の場合、Tiの効果が充分発揮されず、また、平均電圧の低下が著しく、高い電圧での充電におけるサイクル性も悪いため好ましくない。また、bの値が0.10を超える場合には副生成物が多く、特に反応しきれなくなったTiが酸化物として残ってしまうため、容量が低下して好ましくない。Ni量を表わすxの値は $0.02 \leq x \leq 0.175$ の範囲である。xの値が0.02未満の場合、平均電圧の低下が著しく好ましくない。また、Niの効果が充分発揮されず、高い電圧での充電におけるサ

イクル性が悪く、好ましくない。xの値が0.175を超える場合には副生成物が多く、特に反応しきれなくなったNiが酸化物として残ってしまうため、容量が低下して好ましくない。さらにNi量を表わすxの値とCo量を表わすyの値との比である x/y は $0.021 \leq x/y \leq 0.25$ の範囲である。 x/y の値が0.021未満の場合、高い電圧での充電におけるサイクル性が悪く、副生成物が多く、特に反応しきれなくなったGeが酸化物として残ってしまうため、容量が低下して好ましくない。

【0019】また、 x/y の値が0.25を超える場合には平均電圧の低下が著しく、さらに過充電における安全性が悪く、副生成物が多く、特に反応しきれなくなったGeが酸化物として残ってしまうため、容量が低下して好ましくない。

【0020】本発明の正極活物質は、主として、スピネル結晶構造で、かつ、前記結晶構造が格子定数の異なる2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とする。また、この正極活物質を用いた二次電池であることを特徴とする。

【0021】本発明の正極活物質は、LiとM（但しMはNi, Mn, Co, Cr, Fe, Alから選ばれた少なくとも1種以上）とGe及び/又はTiを必須元素とし、かつ、スピネル結晶構造で、かつ、格子定数の異なる2つ以上の相で構成される混相構造であることを特徴とする。また、この正極活物質を用いた二次電池であることを特徴とする。

【0022】さらに、本発明の正極活物質は、副生成物として $LiAO_2$ 、及び/又は Li_2AO_3 、及び/又は AO_2 （但しAはGe, Tiから選ばれた少なくとも1種以上）の組成の酸化物を含有する。

【0023】前記酸化物の多量の生成は容量低下をもたらすが、微量の生成ではサイクル特性の向上につながるので望ましい。これは非常に微量であるため、粉末X線回折法で確認できないことがある。この場合には、透過型電子顕微鏡により確認することができる。

【0024】さらに、本発明の正極活物質を用いた電池では、単電池の充電終止電圧及び/又は定電圧充電の電圧が4.4Vよりも大きく、単電池の放電終止電圧が3.2Vよりも大きいことを特徴とする。また、上記の二次電池の運転方法であることを特徴とする。

【0025】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携

帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても用いることができる。

【0026】従来の二次電池では4.4Vよりも大きい電圧で充電を行うと正極の結晶構造が崩壊して容量低下を引き起こし、二次電池として使用することが困難であった。

【0027】本発明の正極材料を使用すればこの問題点は解決できる。すなわち、4.4Vよりも大きい電圧で充電を行っても正極の結晶構造が崩壊せずに容量低下がほとんどなく、二次電池として使用できる。

【0028】従来の正極材料では、平均電圧が低いため、単電池の充電終止電圧が4.4Vよりも大きい条件下で充放電サイクル試験を繰り返すと、正極がほぼ理論容量に近い大容量のLiイオンを出し入れする。これは、従来電池を過充電条件でサイクル試験することと同じである。このような苛酷な条件では、従来の正極材料を用いると結晶構造を維持することができず、サイクル寿命が短いなどの不都合が生じていた。これに対し、本発明の正極材料を用いればこのような不都合は解消できる。

【0029】本発明の正極活物質はLiイオンの放出量を最適値に制御しているため、単電池の充電終止電圧が4.4Vよりも大きい条件下で充電しても、結晶構造の崩壊がない。また、従来の材料にはない高い平均電圧を実現している。

【0030】具体的に本発明の作用を説明する。本発明の正極活物質はGe, Ti, Zr, Y, SiでCoやNi, Mn, Fe, Alを置換することによって得られる。

【0031】Ge, Ti, Zr, Y, Siは見掛け上、CoやNi, Mn, Fe, Alサイトを置換しているように思われるが、実際には微細な LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Si}$) を含んでいる。さらにまた、 $\text{LiM}_x\text{Q}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Si}$, $\text{Q}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$) の組成においてMの固溶量xが異なる複数の相を形成することができる。

【0032】図1に本発明の結晶モデルを示す。一般式 LiQO_2 で表される従来の複合酸化物の結晶モデルは、図2に示すように、例えば八面体の頂点に酸素イオン1、中心にQイオン2とQイオンサイトに置換したMイオン4とがあり、八面体が一定の格子サイズで規則正しく配列した構造を有している。連なった八面体の層と

層との間にリチウムイオン3が入って層間化合物を形成している。この層の間に入ったリチウムイオン3は充電により脱離し、放電により再び層の間に挿入され、サイクルが繰り返される。従来技術ではMイオンでQイオンを置換しても、結晶の層間隔は一定で単相化している。本発明の結晶モデルは、図1に示すようにMイオンでQイオンを置換した八面体が大きく歪んでおり、さらに、その周りのQイオンを中心とする八面体も同様に歪んでいる。Mイオンの存在により著しく歪んだ結晶格子と、Mイオンを含んでいない結晶格子とで格子定数が異なるため、2つ以上の相が混在する材料となる。

【0033】図3に本発明の正極活物質の充電反応、即ち、Li脱離反応を模式図で示す。本発明の正極活物質ではMイオンの存在により著しく歪んだ結晶格子と、Mイオンを含んでいない結晶格子の2種類以上の結晶格子がパッチ状に存在している。そのため、それぞれの格子でLiの脱離において異なるエネルギー準位を生じる。充電反応が進行すると、Liがまだ残っている単位胞5とLiが脱離した単位胞6とが前記の2種類以上の格子の存在を受けて、パッチ状に配列している。一方、従来の正極材料ではMイオンが存在しても単相化しているため、Mイオンの影響を受けず、充電反応が進行しても、Liがまだ残っている単位胞5とLiが脱離した単位胞6とが均一に存在している。

【0034】このように2つ以上の相が混在する材料を充放電すると、 LiQO_2 の結晶内のLiと、 LiMO_2 の結晶内のLi、あるいは、 $\text{LiM}_x\text{Q}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)の結晶内のLiで、Liの脱離においてエネルギー準位が異なるため、不均一な脱離となる。この不均一性がLiの出入りにおける抵抗となって電位を押し上げる。これが平均電圧の上昇をもたらす理由である。結晶形がスピネル構造の場合でも同様である。従来の材料では単相化しているため、このような不均一性は生じず、電位の上昇が得られない。また、不均一な脱離ではLiがまだ残っている単位胞5が密集して存在するため層と層を支える結合の強度が強まり、結晶構造の崩壊がなく、高電位まで充電してもサイクル寿命が長い。

【0035】 LiQO_2 や LiMO_2 、 $\text{LiM}_x\text{Q}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)の生成を確認する方法としてはX線回折法と透過型電子顕微鏡による電子線回折法がある。従来技術では、図5に示すように1つの結晶形の回折像7のみが観察されたいわゆる単相化したものであるのに対して、本発明の正極活物質では図6に示すように格子定数の異なる回折像8が重なって得られる。また、本発明の正極活物質では異なる格子定数の結晶が複数存在するため、結晶と結晶の粒界に LiMO_2 以外にも Li_2MO_3 や MO_2 の回折像9も存在する。これがピン止め効果をもたらし、高電位まで充電しても結晶構造の崩壊を抑制でき、サイクル寿命を延長する要因の一つとなっている。

【0036】複数の相が入り交じった本発明の混相構造を得るには、Ge、Ti、Zr、Y、Siの中でも特にGeとTiを用いることが望ましい。また、より望ましいのは、一般式 $Li_wGe_aTi_bNi_xCo_yO_2$ (w, a, b, x, y はそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2, 0.02 \leq a \leq 0.125, 0.01 \leq b \leq 0.10, 0.02 \leq x \leq 0.175, 0.021 \leq x/y \leq 0.25$ の範囲)で示される組成範囲にすることである。これにより、本発明の混相構造を比較的容易に得ることができる。

【0037】

【発明の実施の形態】（実施例1）本発明の正極材料は原料として、 $LiOH \cdot H_2O$ と Co_3O_4 を3対1のモル比で混合し、 GeO_2 をCoに対して10原子%置換させる量だけ加え、ボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で5h保持した後、630℃で20h保持し、最後に850℃で20h保持して焼成した。得られた正極活物質の組成は $LiCo_{0.9}Ge_{0.1}O_2$ であるが、X線回折より格子定数の異なる2種類の六方晶の回折像を確認した。また、副生成物として Li_2GeO_3 を確認した。これに、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ10μmのアルミ箔の両面に塗布した。但し、Li量を表すwの値は充放電によって変化し、その範囲は0以上1.2以下の範囲であることを確認した。また、1.2を超えた場合には結着剤を添加した段階でゲル状にスラリーが変化し、アルミ箔状に塗布することが困難であった。wの値が1.05以下の場合には、塗布時の湿度が70%以上の高湿度化においても全くゲル化しなかった。

【0038】負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ10μmの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。図7に本発明による電池構造の一例を示す。微多孔性ポリプロピレン製セパレーター10を介して正極11と負極12を積層し、これを渦巻状に捲回し、SUS製の電池缶13に挿入した。負極端子14は電池缶13に、正極端子15は電池内蓋16に溶接した。電解液の非水溶媒として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを混合し、1molの $LiPF_6$ を溶解して電池缶13内に注液した。電池蓋16を電池缶13に取り付けて直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を作製した。

【0039】電池は1CmAで4.2V~4.8Vまで定電流で充電後、前記電圧で3時間定電圧充電し、1CmAで3.2Vまで放電する定電流放電を行い、サイクル寿命と体積エネルギー密度を評価した。図8のAに実施例1の体積エネルギー密度とサイクル寿命を示す。いずれもサイクル寿命が長く、特に4.4V~4.8Vの充電

電圧領域で体積エネルギー密度が大きく、サイクル寿命が長い。

【0040】（比較例1）正極材料の原料として、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 を3対2のモル比で混合し、 GeO_2 をCoに対して10原子%置換させる量だけ加え、ボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で850℃で5h保持して焼成した。得られた正極活物質の組成は $LiCo_{0.9}Ge_{0.1}O_2$ であり、X線回折より六方晶の単相化を確認した。実施例1と同様にして充放電試験を行った。図9のAに体積エネルギー密度とサイクル寿命を示す。放電終止電圧が4.4Vよりも大の領域でサイクル寿命が短い。

【0041】（実施例2）本発明の正極材料は原料として、 $LiOH \cdot H_2O$ と Co_3O_4 を3対1のモル比で混合し、 TiO_2 をCoに対して10原子%置換させる量だけ加え、ボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で5h保持した後、610℃で20h保持し、最後に950℃で20h保持して焼成した。得られた正極活物質の組成は $LiCo_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ であるが、X線回折より格子定数の異なる六方晶と単斜晶の回折像を確認した。また、副生成物として $LiTiO_2$ を確認した。実施例1と同様にして充放電試験を行った。図8のBに体積エネルギー密度とサイクル寿命を示す。いずれもサイクル寿命が長く、特に4.4V~4.8Vの充電電圧領域で体積エネルギー密度が大きく、サイクル寿命が長い。

【0042】（比較例2）正極材料の原料として、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 を3対2のモル比で混合し、これに TiO_2 をCoに対して10原子%置換させる量だけ加え、ボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で850℃で5h保持して焼成した。得られた正極活物質の組成は $LiCo_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ であり、X線回折より六方晶の単相化を確認した。実施例1と同様にして充放電試験を行った。図9のBに体積エネルギー密度とサイクル寿命を示す。放電終止電圧が4.4Vよりも大の領域でサイクル寿命が短い。

【0043】（実施例3）本発明の正極材料は原料として、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 Co_3O_4 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 GeO_2 、 TiO_2 を用いて種々の組成の正極材料を実施例1と同様にして合成した。得られた正極活物質の組成は $Li_{1.01}Ge_xTi_{0.01}Ni_{0.15}Co_{0.84-x}O_2$ である。実施例1と同様にして円筒型電池を作製し、電池は1CmAで4.5Vまで定電流で充電後、前記電圧で3時間定電圧充電し、1CmAで3.2Vまで放電する定電流放電を行い、サイクル寿命と体積エネルギー密度、過充電時の発火率を実験室において評価した。図10に $Li_{1.01}Ge_xTi_{0.01}Ni_{0.15}Co_{0.84-x}O_2$ におけるGe置換量xと体積エネルギー密度、及びサイクル寿命の関係を示す。

【0044】 $0.02 \leq x \leq 0.125$ の範囲で体積エネ

ルギー密度も高く、かつサイクル寿命も長い。図11に $\text{Li}_{1.01}\text{Ge}_{0.11}\text{Ti}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.74-x}\text{O}_2$ における Ti 置換量 x と体積エネルギー密度、及び過充電時の発火率の関係を示す。 $0.01 \leq x \leq 0.10$ の範囲で体積エネルギー密度も高く、かつ過充電時の発火率も低い。図12に $\text{Li}_{1.01}\text{Ge}_{0.11}\text{Ti}_{0.01}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.88-x}\text{O}_2$ における Ni 置換量 x と体積エネルギー密度、及びサイクル寿命の関係を示す。 $0.02 \leq x \leq 0.1$

75の範囲で体積エネルギー密度も高く、かつサイクル寿命も長い。図13に $\text{Li}_{1.01}\text{Ge}_{0.11}\text{Ti}_{0.01}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ における Ni/Co 置換量比 x/y と体積エネルギー密度、及びサイクル寿命の関係を示す。 $0.021 \leq x/y \leq 0.25$ の範囲で体積エネルギー密度も高く、かつサイクル寿命も長い。

【0045】（実施例4）

表 1

正極活物質組成	結晶形	エネルギー密度 (WhV)	平均放電電圧 (V)	寿命 (回)	釘刺し試験	過充電試験
$\text{Li}_x\text{Co}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	475	4.00	570	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Co}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	450	3.90	680	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	層状、層状	439	3.99	510	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Co}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	448	4.09	690	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_2$	シグナル層状、層状	472	4.22	550	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.885}\text{Ge}_{0.125}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	447	4.38	680	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.83}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	458	4.29	710	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.81}\text{Ge}_{0.07}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	465	4.25	550	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.805}\text{Ge}_{0.02}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	441	4.18	750	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.865}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	451	4.25	590	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.83}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	488	4.28	520	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.81}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	447	4.30	510	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.805}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	436	4.25	670	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.865}\text{Y}_{0.125}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	458	4.20	580	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.83}\text{Y}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	477	4.15	680	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.81}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	475	4.18	750	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.81}\text{Y}_{0.02}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	467	4.10	680	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.865}\text{Si}_{0.125}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	458	4.16	780	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.83}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	431	4.12	650	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.81}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	470	4.06	670	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.805}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	450	4.10	780	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.865}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	439	4.27	890	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.83}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	463	4.18	750	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.81}\text{Zr}_{0.07}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	485	4.25	970	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.805}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	441	4.11	770	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.83}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	477	4.17	840	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.07}\text{Co}_{0.83}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	447	4.15	790	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Al}_{0.07}\text{Co}_{0.83}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	458	4.22	870	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Al}_{0.07}\text{Co}_{0.76}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	462	4.25	770	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{Co}_{0.76}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	445	4.33	870	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.76}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	462	4.37	840	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{Co}_{0.71}\text{Ge}_{0.10}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	454	4.09	790	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.71}\text{Ge}_{0.10}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	435	4.25	570	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.71}\text{Ge}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	六方晶、六方晶	475	4.02	810	発火なし	発火なし
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Al}_{0.07}\text{Co}_{0.71}\text{Ge}_{0.10}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$	六方晶、単斜晶	445	4.15	850	発火なし	発火なし

【0046】

表1 (つづき)

正極活物質組成		結晶形	エネルギー密度 (Wh/l)	平均放電電圧 (V)	寿命 (回)	釘刺し試験	過充電試験
実施例4	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	375	4.85	470	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{1.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	320	4.89	580	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	339	4.82	810	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	358	4.69	590	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	392	4.80	750	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.0}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	397	4.75	580	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.0}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	413	4.85	750	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	405	4.55	750	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	420	4.51	550	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	422	4.58	690	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	434	4.61	620	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	422	4.67	510	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	385	4.55	670	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.0}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	369	4.79	480	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.0}\text{Ge}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	394	4.88	780	発火なし	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.0}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$	スピネル、スピネル	374	4.95	750	発火なし	発火なし
比較例3	$\text{Li}_x\text{Co}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶	422	3.78	390	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Co}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶	418	3.79	320	発火	発火
	$\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	層状	405	3.58	350	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Co}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$	単斜晶	450	3.75	290	発火	発火
	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	418	3.69	180	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.005}\text{Co}_{0.845}\text{Ge}_{0.15}\text{O}_2$	六方晶	420	3.70	190	発火	発火
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶	413	3.80	250	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.81}\text{Ge}_{0.07}\text{O}_2$	六方晶	405	3.80	270	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.775}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_2$	六方晶	431	3.91	300	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.885}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_2$	六方晶	427	3.88	240	発火	発火
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.75}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶	417	3.75	290	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.76}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶	408	4.22	170	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.75}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶	392	3.82	250	発火	発火
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.75}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶	385	3.80	270	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.75}\text{Si}_{0.1}\text{O}_2$	六方晶	372	3.77	140	発火	発火
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル	304	4.59	190	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル	315	4.55	170	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル	335	4.72	110	発火	発火なし
	$\text{Li}_x\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	スピネル	305	4.75	150	発火	発火なし

【0047】表1に示す組成の正極活物質を実施例1と同様にして合成し、使用した。得られた正極活物質は、X線回折か、透過型電子顕微鏡により複数の格子定数の異なる六方晶、単斜晶、層状、ジグザグ層状、スピネル構造の重なった回折像を確認することができた。実施例1と同様にして平均放電電圧と体積エネルギー密度、及びサイクル寿命を評価した。さらに安全性試験のうち釘刺し試験と過充電試験も行った。結果を表1に示す。いずれも平均放電電圧が高く、さらにサイクル寿命も長く、安全性も高い。

【0048】(比較例3)表1に示す組成の正極活物質を比較例1と同様にして合成し、使用した。得られた正極活物質は、X線回折か、透過型電子顕微鏡により単相

化した六方晶、あるいは単斜晶、あるいは層状、あるいはジグザグ層状、あるいはスピネル構造であることを確認することができた。実施例1と同様にして平均放電電圧と体積エネルギー密度、及びサイクル寿命を評価した。さらに安全性試験のうち釘刺し試験と過充電試験結果を表1に示す。いずれも平均放電電圧が実施例4と比べて低く、さらにサイクル寿命も短い。

【0049】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、高電力容量の正極材料及二次電池及び、その運転方法を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明になる結晶モデルの一例。

17

【図2】従来技術になる結晶モデルの一例。

【図3】本発明になる正極活物質の充電反応の模式図の一例。

【図4】従来技術になる正極活物質の充電反応の模式図の一例。

【図5】従来技術になる正極活物質のX線回折像の一例。

【図6】本発明になる正極活物質のX線回折像の一例。

【図7】本発明による電池構造の一例。

【図8】実施例1及び実施例2の体積エネルギー密度と 10 サイクル寿命。

【図9】比較例1及び比較例2の体積エネルギー密度と サイクル寿命。

【図10】実施例3の $\text{Li}_{1.01}\text{Ge}_x\text{Ti}_{0.01}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.84-x}\text{O}_2$ における Ge 置換量 x と体積エネルギー密度、及びサイクル寿命の関係。【図11】実施例3の $\text{Li}_{1.01}\text{Ge}_{0.11}\text{Ti}_x\text{Ni}_{0.15}$

18

 $\text{Co}_{0.74-x}\text{O}_2$ における Ti 置換量 x と体積エネルギー密度、及び過充電時の発火率の関係。【図12】実施例3の $\text{Li}_{1.01}\text{Ge}_{0.11}\text{Ti}_{0.01}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.88-x}\text{O}_2$ における Ni 置換量 x と体積エネルギー密度、及びサイクル寿命の関係。【図13】実施例3の $\text{Li}_{1.01}\text{Ge}_{0.11}\text{Ti}_{0.01}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ における Ni/Co 置換量比 x/y と体積エネルギー密度、及びサイクル寿命の関係。

【符号の説明】

1…酸素イオン、2…Qイオン、3…リチウムイオン、
 4…Mイオン、5…リチウムが残っている単位胞、6…
 リチウムが脱離した単位胞、7…従来技術になる正極活
 物質のX線回折像、8…本発明になる正極活物質の格子
 定数の異なるX線回折像、9… Li_2MO_3 や MO_2 のX
 線回折像、10…セパレーター、11…正極、12…負
 極、13…電池缶、14…負極端子、15…正極端子、
 16…電池蓋。

【図1】

【図2】

【図3】

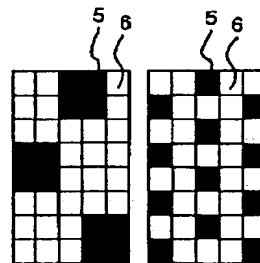
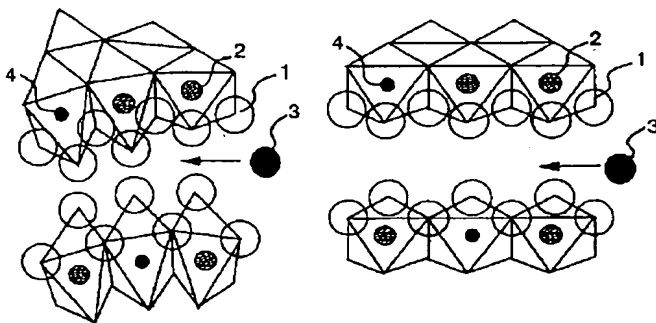
【図4】

図 1

図 2

図 3

図 4

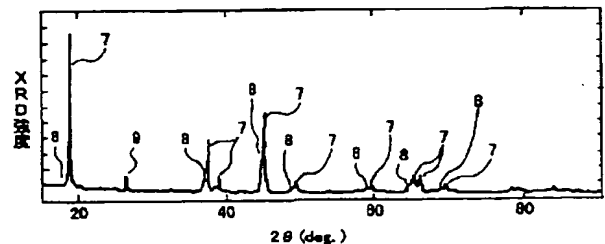
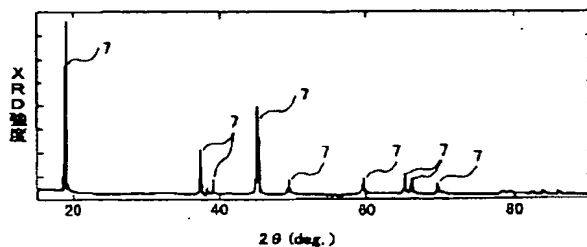


【図5】

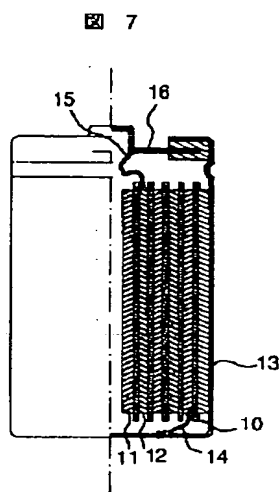
【図6】

図 5

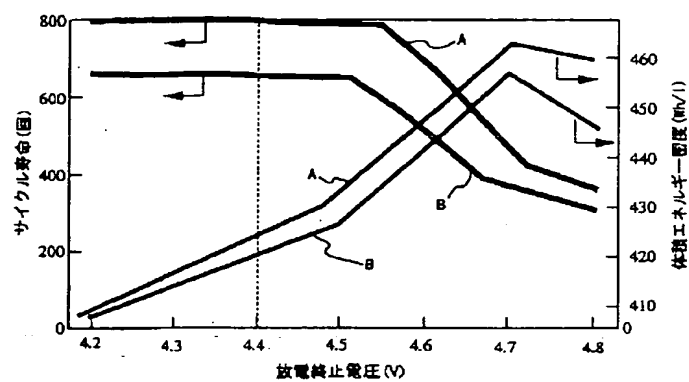
図 6



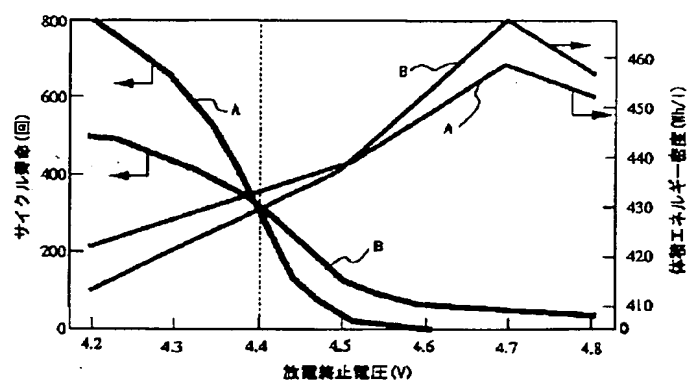
【図7】



【図8】

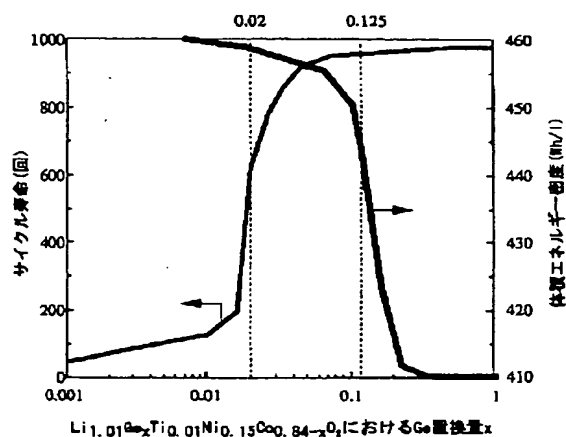


【図9】



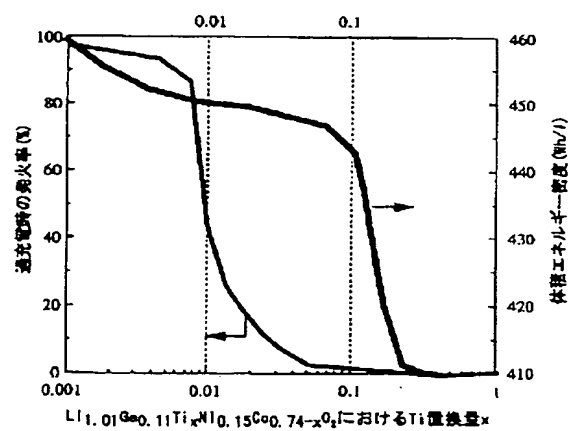
【図10】

図 10



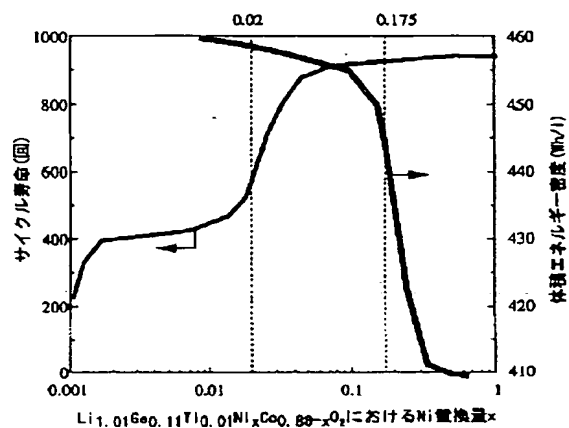
【図11】

図 11



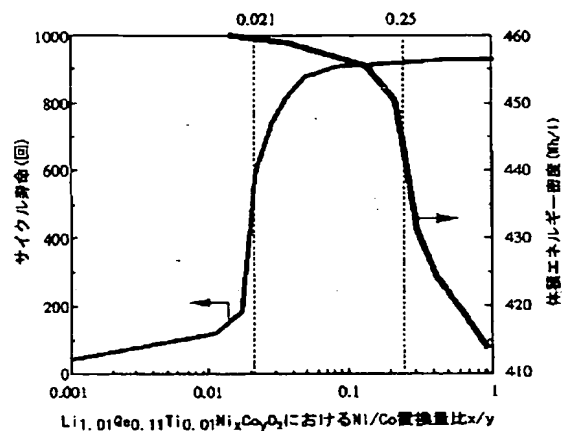
【図12】

図 12



【図13】

図 13



フロントページの続き

(72) 発明者 村中 廉
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
 式会社日立製作所日立研究所内

F ターム (参考) 5H003 AA02 AA04 BB05 BC05 BC06
 BD00
 5H014 AA01 CC01 CC07 EE10 HH00
 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03
 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14
 DJ12 DJ16 DJ17 HJ02 HJ13
 HJ18